DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009953831 **Image available**
WPI Acc No: 1994-221544/ 199427
XRAM Acc No: C94-101147

Prepn. of carbon@ nano-tubes used as catalysts, with controllable length and dia. - where arc discharge is generated in reaction system filled with rare gas at specified temp.

Patent Assignee: NEC CORP (NIDE)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6157016	A	19940603	JP 92311846	A	19921120	199427 B
JP 2541434	B2	19961009	JP 92311846	A	19921120	199645

Priority Applications (No Type Date): JP 92311846 A 19921120
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6157016	A		3	C01B-031/02	
JP 2541434	B2		3	C01B-031/02	Previous Publ. patent JP 6157016

Abstract (Basic): JP 6157016 A

Arc discharge is generated in a reaction system filled with a rare gas at 1000-4000 deg.C.

USE/ADVANTAGE - C nano-tubes obtd. can be used in the electronic industry as catalysts, etc.. Length and dia. of C nano-tubes can be controlled and homogeneous C nano-tubes can be obtd. in large quantities at high yields.

In an example, reaction chamber was filled with He at 500 Torr and a d.c. voltage of 18V was applied across 2 C electrodes facing each other in the reaction chamber. Current of about 100A was generated and a solid contg. C nano-tubes deposited on the C cathode. Deposited C was crushed and ultrasonic waves were applied on them in ethanol. Temp. of the reaction chamber was changed in the range of 500-4000 deg.C and the length and dia. of the C nano-tubes were measured. Average length of the C nano-tubes increased as the temp. of the reaction system increased.

Dwg.0/0

Title Terms: PREPARATION; CARBON; NANO; TUBE; CATALYST; CONTROL; LENGTH; DIAMETER; ARC; DISCHARGE; GENERATE; REACT; SYSTEM; FILLED; RARE; GAS; SPECIFIED; TEMPERATURE
Derwent Class: E36; F01; L02
International Patent Class (Main): C01B-031/02
International Patent Class (Additional): D01F-009/127
File Segment: CPI
Manual Codes (CPI/A-N): E31-N04C; F01-D09A; L02-H04; N04-A
Chemical Fragment Codes (M3):
01 C106 C810 M411 M720 M730 M903 M904 M910 N120 N480 N514 N515 Q323 Q421 Q454 R05086-C R05086-P
Derwent Registry Numbers: 0245-U; 1669-P; 1669-S
Specific Compound Numbers: R05086-C; R05086-P

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号

特開平6－157016

(43)公開日　平成６年(1994)６月３日

(51)Int.Cl.[5]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ０１Ｂ　31/02	１０１　Ｚ			
Ｄ０１Ｆ　9/127		7199－3Ｂ		

審査請求　有　　請求項の数１(全　３　頁)

(21)出願番号　特願平4－311846

(22)出願日　平成４年(1992)11月20日

(71)出願人　000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目７番１号

(72)発明者　エブソン　トーマス
東京都港区芝五丁目７番１号日本電気株式会社内

(72)発明者　アジャヤン　バリケル
東京都港区芝五丁目７番１号日本電気株式会社内

(72)発明者　日浦　英文
東京都港区芝五丁目７番１号日本電気株式会社内

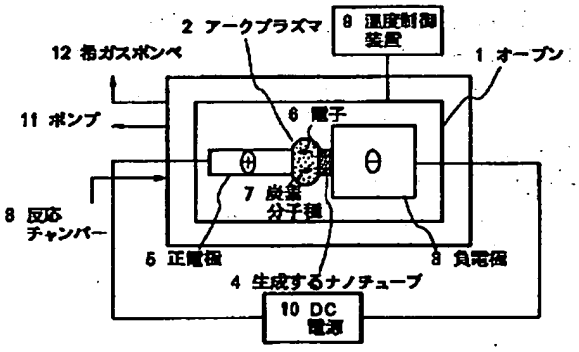
(74)代理人　弁理士　京本　直樹　(外２名)

(54)【発明の名称】　カーボンナノチューブの製造方法

(57)【要約】

【目的】　カーボンナノチューブの長さ、直径を制御してその分布を狭める。

【構成】　反応チャンバー内に向かい合った炭素棒３、５を設け、容器内にＨｅガスを入れて圧力を５００トールとし、直流電流１８ｖを炭素棒間に加えてアーク放電させる。電流は１００Ａ流す。ナノチューブを含んだ固体４が陰極炭素棒に堆積する。アーク放電の時反応容器の温度を温度制御装置９によって１０００～４０００℃に加熱制御しておくと従来より平均長が長く、しかも長さと直径の分布がそろったナノチューブが得られる。



BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】　希ガス中でアーク放電し、カーボンを蒸発させた後凝縮させてカーボンナノチューブを形成させるに際し、希ガスで満たされた反応系の温度範囲を１０００℃～４０００℃としてアーク放電することを特徴とする、カーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、カーボンナノチューブ（ナノチューブ）を産業、とりわけエレクトロニクス産業への応用を実現するために、アスペクト比や直径の分布域の狭いものを多量に製造する方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】ナノチューブは厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が、複数個入れ子になったものであり、ｎｍオーダーの外径の極めて微小な物質である。このナノチューブは１９９１年に発見され（ネイチャー（Ｎａｔｕｒｅ）３５４，５６－５８，１９９１）１次元ワイヤや触媒等の多様な応用が期待される材料として世界中の注目を集めている。

【０００３】最近我々は、ナノチューブの大量合成法を発見した。一般にナノチューブを製造するために用いるカーボンのアーク放電に於いては、不活性ガスで満たされた反応容器中でＣ、Ｃ２、Ｃ３等のカーボン分子種を含んだ状態でプラズマが生成される。これら小さなカーボン分子種は次の段階においてより大きな構造体、例えばＳＳ、フラーレン、ナノチューブ、あるいは高密度の固体へと凝固する。本発明者らの検討によりナノチューブの収率はそれが形成されるチャンバー中のガス分圧に大きく存在している事が認められ、収率はガス分圧が５００～２５００トールで最適化されることがわかった。ただし、反応チャンバーの温度は温度制御を施していなかったため、系内における反応温度は大きくふらつくとともに、大きな温度勾配があった。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】前記方法によると、ナノチューブの収率は高いものの生成物の大きさの分布はかなり広くその制御は困難であった。アスペクト比（長さ／直径比）分布もまた非常に広く、２０～１０００であった。一次元ワイヤ、触媒等に応用する際には、このアスペクト比の分布、及び長さや直径の分布を狭める事が重要な課題となる。

【０００５】本発明は、反応チャンバーの温度を正確に制御する事により、プラズマの温度すなわち、ナノチューブ生成の反応系の温度を一定温度に保持する事によって、ナノチューブの直径と長さを制御し、長さや直径の分布を狭める事を目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】生成したナノチューブの大きさは、プラズマの冷却効率とカーボンの凝縮の化学

2

反応速度に依存していることが仮定される。これはナノチューブが気相成長様式で成長し、この成長様式においては温度制御を行うことが欠陥のない良質の結晶を得るために非常に重要である事から理解できる。プラズマの冷却速度は明らかに反応チャンバーの温度に依存する。温度制御されたオーブンの中でカーボンプラズマを発生させる事によりナノチューブのサンプルの品質がはっきりと改良される事が見いだされた。合成装置を図１に示す。本装置は、アーク放電プラズマ２を生成させるための可動正電極５と負電極３からなる回路とそれらの電源装置１０、電極部分を覆う加熱・冷却装置の付いたオーブン１、そのオーブン１の加熱・冷却装置を制御する温度制御装置９、オーブン全体を覆うチャンバー８、チャンバー内の排気を行う排気装置１１、チャンバーに希ガスを送るガス導入装置（圧力計を含む）１２から構成されている。この装置の特徴はプラズマ部分を加熱・冷却することが可能なオーブン１ならびにその温度制御装置９が装備されている点である。このオーブン１を用い、ナノチューブが生成するプラズマ部分の温度を制御することにより、ナノチューブのサイズ分布を小さくし、アスペクトル比を飛躍的に向上させることが可能である。

【０００７】さらに、ナノチューブは反応系の温度を一定とすることで、より均一に成長することが認められた。反応系の温度が揺らぐと５員環や７員環といった欠陥がナノチューブの６員環のネットワーク中に形成され、その結果終端が閉じたり曲がったりする事が生じる（ネイチャー（Ｎａｔｕｒｅ）３５６，７７６－７７８，１９９２）。これを防ぐこととが従来よりも長く高品質のカーボンナノチューブを得る要因となる。

【０００８】実験条件を変化させ試行することにより、プラズマ温度は２５００℃～４０００℃の間で変化することが分かった。これは黒体輻射を仮定して計算より求めた温度である。オーブン温度は反応容器中で一定の温度勾配を形成するようにする事が可能で、それによりプラズマの冷却速度が制御できる。従ってプラズマの温度が決定される。つまり、最適条件下でナノチューブの成長率を制御することができる。

【０００９】

【実施例】反応容器内のガス圧力はＨｅガス５００トールで一定とし、直流電圧１８Ｖを反応容器中の向かい合った２つの炭素棒３．５間に加える。生じる電流はおよそ１００Ａで、ナノチューブを含んだ固体４が陰極炭素棒に堆積される。次にその堆積物を砕き、エタノール中で超音波をかけた。サンプルの大きさはＴＥＭとＳＥＭで評価した。

【００１０】以上の条件下、温度条件を５００℃～４０００℃（装置性能上の限界温度）の間で変化させて実験を行い表１の結果を得た。オーブンの温度制御をしなかったもの（表中、Ｎｏ　ｏｖｅｎ）も比較例として表１に示した。平均的アスペクト比は温度制御をした反応容

BEST AVAILABLE COPY

3

器で得られたサンプルの方が優れていた。さらにナノチューブの平均長は反応系の温度が高くなるにれて長くなり、長さや直径の分布も反応系の温度が高くなるに従って狭くなることが明らかになった。従ってこの条件でナノチューブを製造することで、サンプルの品質は明らかに改良されることが見いだされた。

4

＊【００１１】また、反応容器内のガス圧力については、５００～２５００トールであれば同様な結果がえられた。

【００１２】

【表１】

反応系の温度（℃）	平均長（μｍ）	長さ分布（μｍ）	直径分布（ｎｍ）	ｱｽﾍﾟｸﾄ比（長/直径）
No oven	1	０．１－２	２－３０	２０－１０００
５００	1	０．３－２	２－３０	５０－１０００
１０００	2	０．５－３	１－２０	１００－１５００
１５００	3	１－５	１－１０	２００－５０００
２０００	4	２－６	１－５	５００－８０００
２５００	4	２－６	１－５	５００－８０００
３０００	5	３－７	１－５	１０００－７０００
４０００	5	３－７	１－５	１０００－７０００

【００１３】

【発明の効果】本発明の作製方法によると、ナノチューブを高収率で、均質なものを多量に作製することができ、ナノチューブを用いた新素材作製という点で工業的有用性は極めて高い。

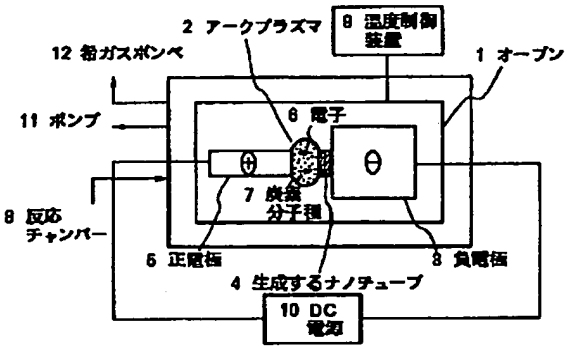
【図面の簡単な説明】

【図１】ナノチューブの大量合成装置の概略図である。

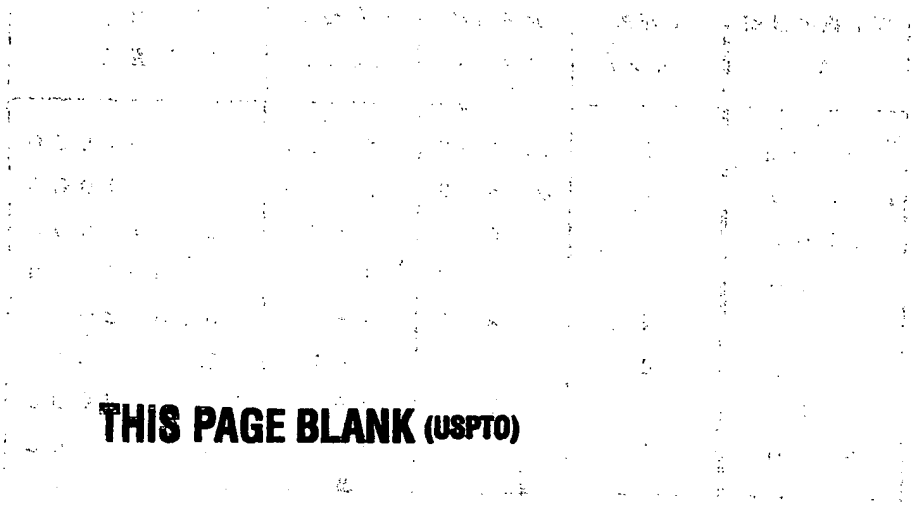
【符号の説明】

１　オーブン
２　アークプラズマ
３　負電極
４　生成するナノチューブ
５　正電極
６　電子
７　炭素分子種
８　反応チャンバー
９　温度制御装置
１０　ＤＣ電源
１１　ポンプ
１２　希ガスボンベ

【図１】



BEST AVAILABLE COPY



THIS PAGE BLANK (USPTO)